第27卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.2
2015年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2015

徐深气田油管钢CO_2局部腐蚀敏感区间预测

马文海[1,2] 段永刚[1] 李大朋[3]

1. 西南石油大学石油与天然气工程学院 成都 610500;
2. 大庆油田有限责任公司采油工程研究院 大庆 163453;
3. 北京科技大学新材料技术研究院 北京 100083

摘要: 在徐深气田的开发过程中,发现多起气井油管钢穿孔和管柱断裂事故,分析原因主要是由CO_2局部腐蚀造成。为准确反映管柱穿孔失效的实际状况,开展了局部腐蚀敏感区间预测研究。通过模拟徐深气田典型井下腐蚀工况,对常用N80油管钢进行了高温高压腐蚀模拟实验,根据腐蚀形貌及局部腐蚀敏感性的分析,探索出环境因素 (温度和CO_2分压) 对CO_2局部腐蚀的影响,以及N80钢局部腐蚀的敏感温度-CO_2分压组合区间,建立了CO_2局部腐蚀敏感区间的预测模型。通过对比徐深气田实际失效油管与模拟实验试样腐蚀形貌,验证了N80钢CO_2腐蚀类型和局部腐蚀敏感区间预测的准确性。

关键词: 徐深气田 油管钢 CO_2局部腐蚀 敏感区间 预测模型

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0188-06

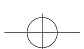
Prediction of Sensitivity to CO_2 Induced Localized Corrosion of Tubing Steel in Xushen Gas Filed

MA Wenhai[1,2], DUAN Yonggang[1], LI Dapeng[3]

1. Petroleum and Natural Gas Engineering Institute, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. Production Engineering & Research Institute of Daqing Oilfield Company Ltd., Daqing 163453, China;
3. Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: With the increasingly exploiting the gas field, several corrosion related failure cases, such as perforation and fracture of tubing steel did occurr in Xushen gas fields, which was thought to be the result of CO_2 induced localized corrosion. In order to reveal the nature of those failure cases, the corrosion behavior of N80 steel a commonly used material for pipelines, in a high temperature and high pressure environment was studied, which arms to simulate the CO_2 induced localized corrosion in the actual gas well processing practice, thereby to figure out the relation of the sensitivity to corrosion of the tubing steel with the relavant processing parameters. By characterizing the corrosion morphology and the sensitivity to localized corrosion and summing up the effect of environmental factors (temperature and CO_2 partial pressure) on the CO_2 induced localized corrosion of N80 steel, a corrosion map could be constructed to describe the relation of corrosion types of the N80 steel with the processing parameters temperature and CO_2 partial pressure *etc.*, thereafter, a prediction model for configuring a range of environment parameters, within which the N80 steel

定稿日期: 2014-04-29
作者简介: 马文海,男,1972年生,博士生,高级工程师
通讯作者: 马文海,E-mail: mawenhai@petrochina.com.cn,研究方向为油套管钢腐蚀和冲蚀行为
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.114



would be sensitive to the CO_2 induced localized corrosion. Finally, it is noted that the prediction of corrosion types and the range of parameters responsible to the CO_2 induced localized corrosion of N80 steel show a good agreement with the observation of the practical failure cases in Xushen gas fields.

Key words: Xushen gas field, tubing steel, CO_2 localized corrosion, sensitive range, prediction model

1 前言

近年来，随着天然气勘探开发的快速发展，高温高压含CO_2气井越来越多。由于井下苛刻的腐蚀环境，经常会发生气井油套管腐蚀穿孔、油管断裂等问题，使气田安全生产受到威胁[1-3]，极大地影响了气田的开发效益，因此迫切需要解决CO_2腐蚀问题。

CO_2腐蚀往往表现为全面腐蚀和一种典型的沉积物下方的局部腐蚀共同出现[4]，目前，在已有比较完善的CO_2腐蚀机理、影响因素、腐蚀产物膜等理论基础上[5-9]，研究者通过对温度[10,11]、CO_2分压[10,12,13]、流速[10,12,13]、介质离子[10,14,15]等腐蚀影响因素的研究，已初步掌握了油管钢的CO_2全面腐蚀规律。但在现场实际监测中发现，气井管柱刺穿和断裂多由CO_2局部腐蚀造成，其典型特征是呈现局部性的坑蚀、轮藓状腐蚀和台地状腐蚀，局部腐蚀相对于全面腐蚀而言，其腐蚀速率要比全面腐蚀高出许多倍，通常每年以毫米计，严重影响气田生产的安全。通过开展局部腐蚀敏感区间预测研究，有利于及早发现气井安全隐患，进一步增强腐蚀预测的实用性。

因此，本文将模拟徐深气田天然气井的CO_2腐蚀环境，对常用的N80油管钢进行高温高压腐蚀实验研究，通过腐蚀形貌及局部腐蚀敏感因素的分析，探索出环境影响因素与局部腐蚀发生条件之间的关系，并结合现场实际失效油管进行验证，使之成为天然气井油管腐蚀预测和防护控制的理论基础，有效指导现场防腐工艺的实施。

2 实验方法

实验材料为徐深气田常用的N80油管钢，N80化学成分(质量分数，%)为：C 0.24，Si 0.31，Mn 1.28，P 0.015，S 0.015，Cr 0.15，Mo 0.016，Ni 0.026，Ti 0.020，Cu 0.015，Fe余量。腐蚀介质采用模拟徐深气田地层采出液，利用分析纯试剂和去离子水配制而成，成分 (g/L) 为：Cl^- 32.92，SO_4^{2-} 3.23，HCO_3^- 0.6，Mg^{2+} 1.05，Ca^{2+} 0.88，Na^+ 23，K^+ 12.18。

高温高压腐蚀实验在高温高压FCZ磁力驱动反应釜中进行，实验装置示意图如图1所示。本文选取不同温度 (60，80，100和150 ℃) 和不同CO_2分压 (0.6，1，2和4 MPa) 进行组合腐蚀模拟实验，流速为1 m/s，实验周期为120 h。实验前试样分别用360#和800#砂纸逐级打磨，去离子水清洗，丙酮除油。将试样密封固定在与高温高压釜配套的聚四氟乙烯夹具上，仅裸露外圆表面。实验前腐蚀介质用高纯N_2除氧。迅速将试样安装在夹具上，然后向釜内注入溶液，将釜密封，再用高纯N_2除氧1 h，以除去安装过程进入的O_2。升到设计温度后，通入CO_2到设计压力，调节转速至设计流速，实验开始计时。实验结束后取出试样，去离子水清洗，丙酮脱水，冷风吹干。根据GB/T 16545-1996推荐方法将腐蚀产物去除，观察试样腐蚀形态。

对比分析高温高压腐蚀模拟实验和取自现场的失效管段实物，验证腐蚀模拟实验结果的可靠性。

3 结果及讨论

3.1 N80油管钢局部腐蚀敏感性分析

本研究模拟徐深气田气井工况条件，以温度和CO_2分压为变量参数，研究N80油管钢在井筒环境下的CO_2局部腐蚀形貌，为探索局部腐蚀敏感发生区域和建立腐蚀预测模型提供依据。

3.1.1 温度的影响　图2为在CO_2分压为4 MPa，流速为1 m/s实验环境下，不同温度下N80钢腐蚀形貌。可以将CO_2局部腐蚀分为台地状发育和点蚀状发育两大类。N80钢在60~80 ℃出现严重的CO_2台地状局部腐蚀形貌，60 ℃试样从釜中取出时就可明显观察到腐蚀产物膜脱落位置的金属基体已经产生严重的局部腐蚀。80 ℃腐蚀产物外层膜已经脱落，附着在基体上的内层膜比较疏松，遍布细小的孔洞且分布均匀。随温度升高到100 ℃，N80钢腐蚀特

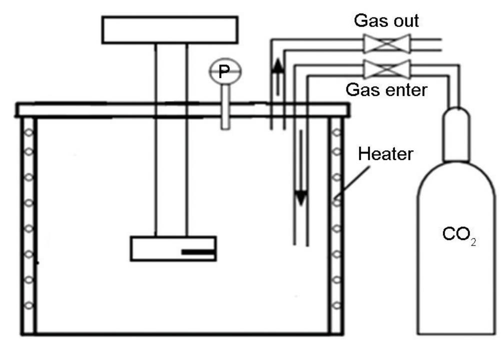
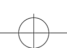


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device



征由局部腐蚀转变为全面腐蚀，腐蚀产物膜变得较为致密和完整，但全面腐蚀的程度严重。150 ℃时再次出现以点蚀为主的局部腐蚀。

N80钢在不同温度下腐蚀形貌的变化与形成的腐蚀产物膜的特性紧密相关。在温度为60 ℃时，由于腐蚀反应的驱动力较低，腐蚀进行得比较缓慢，$FeCO_3$不易生成，生成物主要是由溶液中的化合物沉积形成，以致产物粘着性较差，腐蚀产物膜疏松多孔，对基体的保护性较差，溶液中侵蚀性离子可以很容易地透过膜到达膜/基界面腐蚀基体。而随着温度的升高，$FeCO_3$的容度积下降，溶液中的Fe^{2+}、CO_3^{2-}更容易达到饱和而沉积形成致密的$FeCO_3$膜，腐蚀产物膜的厚度和致密性都增加，对基体具有较好的保护性。在150 ℃高温下，溶液 中腐蚀性离子HCO_3^-、CO_3^{2-}浓度增大，溶液的pH下降，又会造成腐蚀产物膜的局部溶解，出现以点蚀为主的局部腐蚀。

3.1.2 CO_2分压的影响　温度为80 ℃，流速为1.0 m/s实验环境下，不同CO_2分压下N80钢的腐蚀形貌如图3所示。N80钢在80 ℃，随着CO_2分压的提高，局部腐蚀越发严重。一方面这是由于随着CO_2分压的增大，溶液中的CO_2浓度增加，H的去极化作用增强，但随着CO_2分压的继续增加，促使腐蚀产物膜更快地沉积，有利于形成厚而致密的腐蚀产物膜；另一方面，CO_2分压升高将导致pH值降低，不利于形成稳定、致密的腐蚀产物膜。

3.2 CO_2局部腐蚀敏感区间分析

针对典型井下腐蚀环境，分析研究了引起N80钢局部腐蚀的敏感温度-CO_2分压组合区间，如图4所示。由图中局部腐蚀敏感分布区域可以看出，N80钢在60~80 ℃出现严重的局部腐蚀；80~100 ℃的局部腐蚀也较严重，但其发生的CO_2分压区间相对60~80 ℃时进一步减少；100~140 ℃左右时则趋于全面腐蚀形态，直至150 ℃时再次出现局部腐蚀。总体来说，随着温度的升高，局部腐蚀敏感的CO_2分压区间呈减小趋势。

结合CO_2局部腐蚀发生的敏感区间分析，探索出引起N80钢局部腐蚀发生的敏感温度-CO_2分压组合区间，构建了CO_2局部腐蚀敏感区间模型，如图5所示。图中1区为局部敏感区，油井管在该区内会发生局部腐蚀；2区和4区有一定的局部腐蚀敏感性，油井管在该区内是否会发生局部腐蚀还受流速等其他环境因素以及材料本身性能的影响；3区局部腐蚀敏感性较小，以全面腐蚀为主。

4 现场验证

徐深气田某气井是一口高产气井，由于产出天然气中含有CO_2，导致气井油套管腐蚀穿孔、断脱，直至地面漏气，最终为保证安全生产，对该井进行了

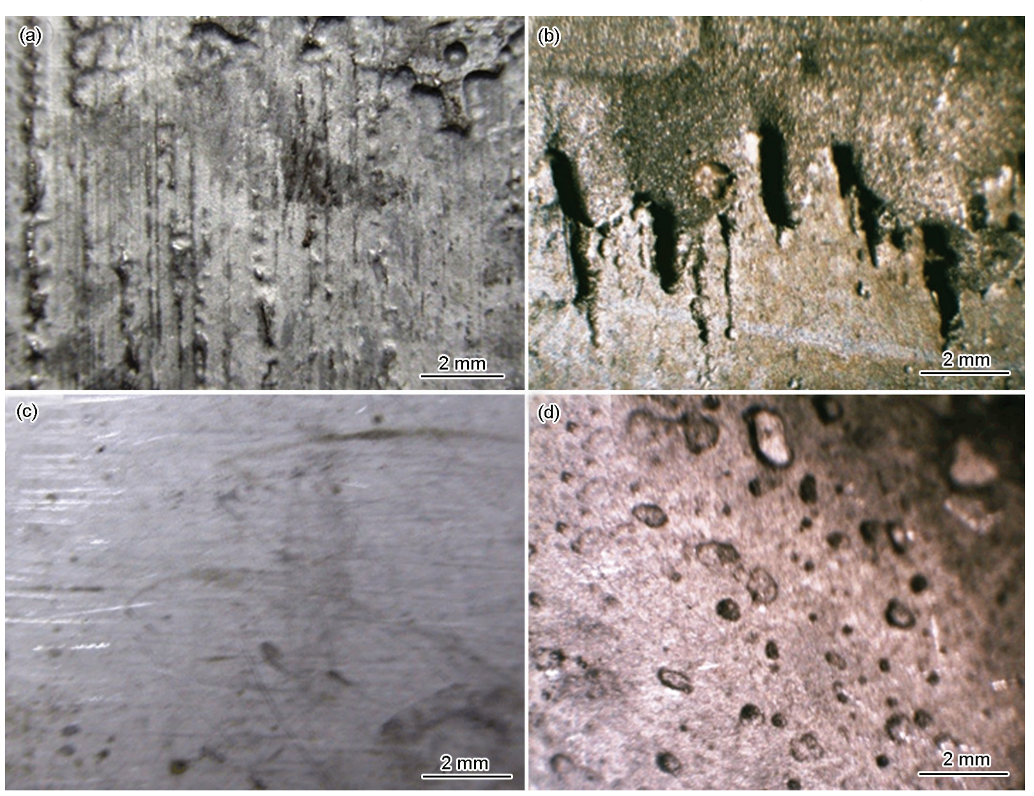


图2 N80在60, 80, 100和150 ℃, 4 MPa CO_2分压条件下的局部腐蚀形貌

Fig.2 Localized corrosion morphologies of N80 under 4 MPa at 60 ℃ (a), 80 ℃ (b), 100 ℃ (c) and 150 ℃ (d)

报废。通过对该井取出油管的腐蚀情况调查，有针对性地验证了室内模拟实验结果的可靠性和腐蚀预测模型的准确性。

图6和7为现场取出的失效管段形貌与模拟实

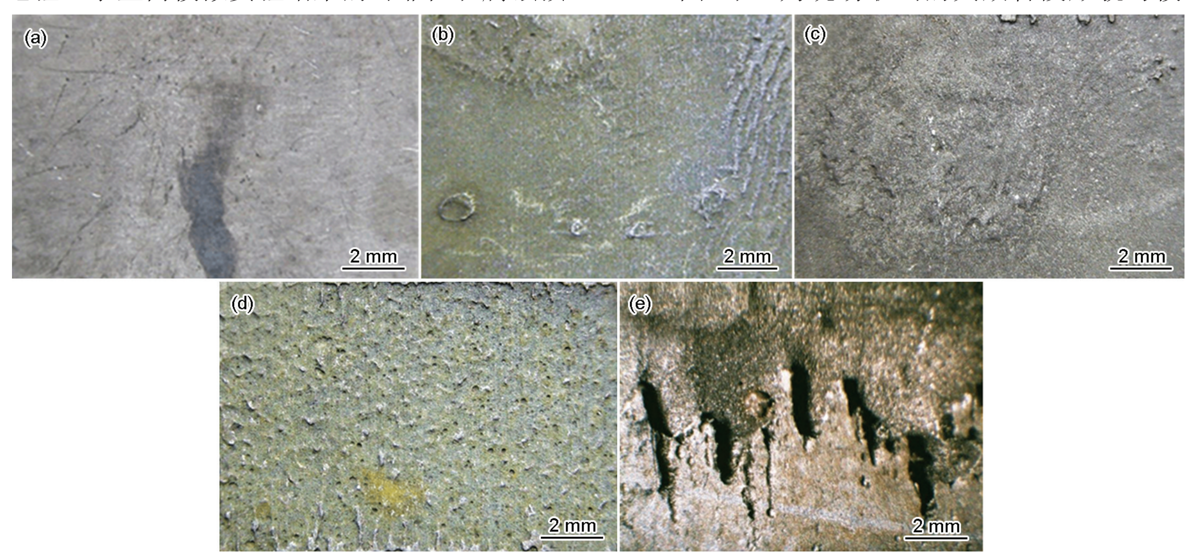


图3 N80在80 ℃、0.15, 0.6, 1, 2和4 MPa CO_2分压条件下的局部腐蚀形貌

Fig.3 Localized corrosion morphologies of N80 at 80 ℃ under CO_2 partial pressure of 0.15 MPa (a), 0.6 MPa (b), 1 MPa (c), 2 MPa (d) and 4 MPa (e)

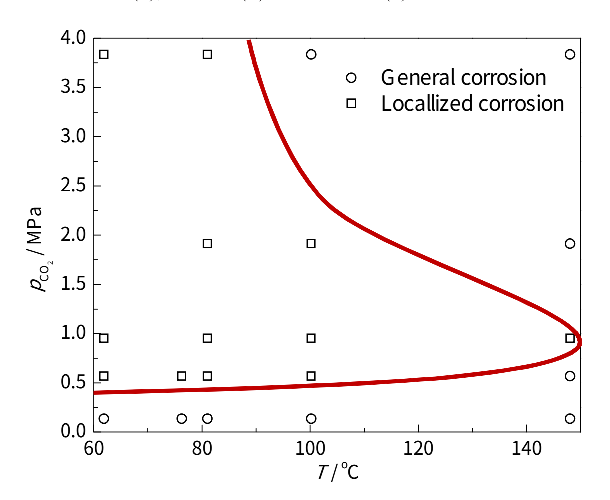


图4 N80局部腐蚀敏感温度-CO_2分压组合区间

Fig.4 Localized corrosion sensitive temperature-CO_2 partial pressure combination range of N80 steel

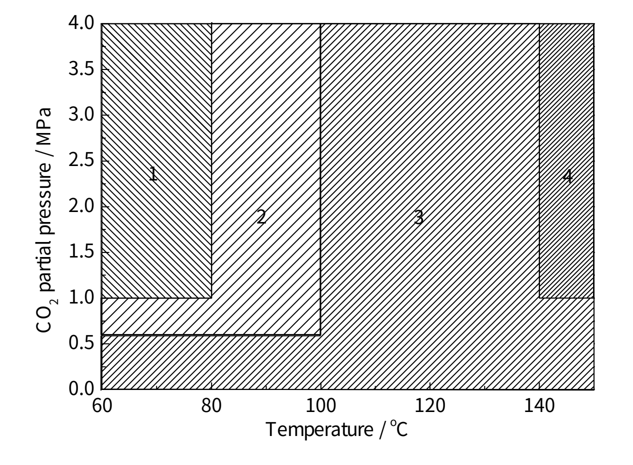


图5 CO_2局部腐蚀敏感区间示意图

Fig.5 CO_2 localized corrosion sensitive range

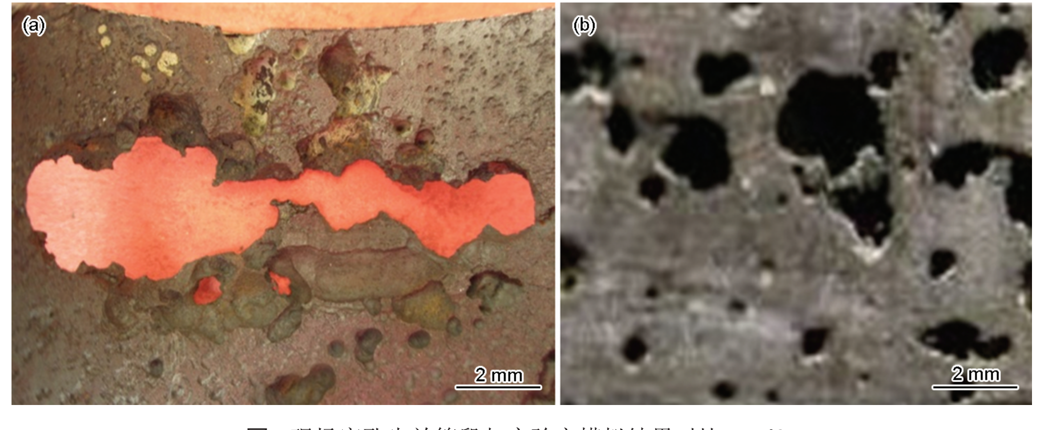
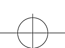


图6 现场穿孔失效管段与实验室模拟结果对比 (80 ℃)

Fig.6 Failure of spot perforated pipe section (a) and result corresponding to laboratory simulation (b) at 80 ℃



验试样腐蚀形貌的对比。在模拟同等井况条件下，模拟实验所得出的腐蚀形貌与实际工况下腐蚀形貌基本一致。在80 ℃区间，局部腐蚀敏感性极高，在腐蚀初期，管柱在敏感性较高的腐蚀环境下，会出现大面积的点蚀形核。随着点蚀的进一步发展，腐蚀坑深度达到管柱壁厚而造成腐蚀穿孔，此时腐蚀坑沿管柱环向方向的发展要快于沿管柱纵向方向的发展，然后点蚀相互延伸发展，会形成腐蚀坑穿孔的连贯，此时腐蚀坑的相互延伸主要体现在沿管柱环向方向。随着温度升高，在90 ℃区间，局部腐蚀敏感性有所降低，其产生的腐蚀蚀坑远小于80 ℃区间。

徐深气田某井油管腐蚀情况调研结果 (表1) 表明，在井温80 ℃ (对应0~190 m区域) 条件下，油管腐蚀最为严重；之后在井温85 ℃ (对应190~380 m区域) 条件下，油管腐蚀较为严重；在90和95 ℃ (对应井段为380~780 m区域) 条件下，油管腐蚀情况为一般严重；而在100和120 ℃ (对应780~1400 m区域) 情况下，实际腐蚀情况最轻。根据N80油管钢局部腐蚀敏感区间模型预测，其结果与现场实际情况全部相符，验证了该模型的准确度。

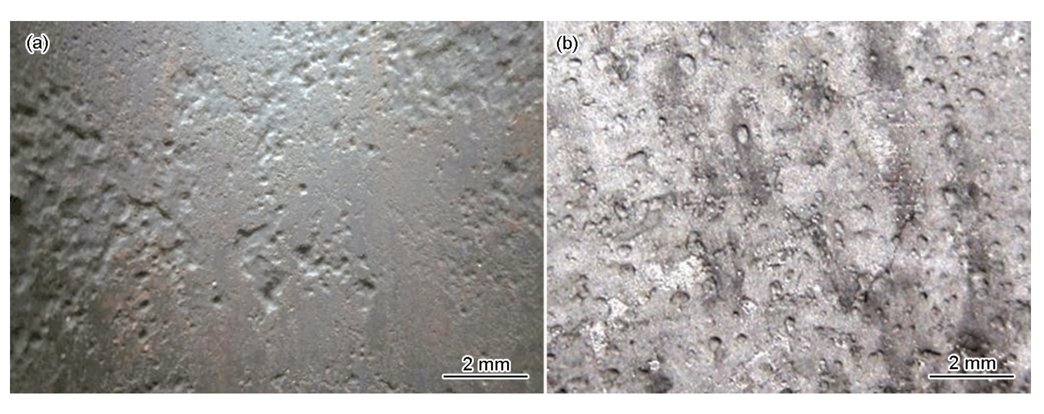


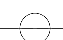
图7 现场点腐蚀管段与实验室模拟结果对比 (90 ℃)

Fig.7 Spot pitting corrosion pipe section (a) and result corresponding to laboratory test (b) at 90 ℃

表1 徐深气田某井腐蚀实际情况与腐蚀模型验证表

Table 1 Validation data table of a well in Xushen gas field's actual situation and corrosion model

Serial number of tubing	Deepth m	Temperature range / ℃	CO_2 partial pressure / MPa	Actual corrosion situation of pipeline	Localized corrosion	Authentication
1~20	0～190	79~83	1.158~1.166	Oil tube suffered from severe corrosion, parts of which were broken	The most serious	Corresponded
21~40	190~380	83~87.5	1.166~1.209	Relatively severe, corrosion into reticulation	More serious	Corresponded
41~67	380~645	87.5~93	1.209~1.236	Some perforated and knot collar thread suffered from severe corrosion	Serious	Corresponded
68~81	645~780	93~96	1.236~1.302	Surface suffered from corrosion and knot collar thread suffered from non-uniform corrosion	Serious	Corresponded
82~130	780~1441	96~106	1.302~1.326	Only knot collar thread suffered from corrosion	Slight	Corresponded
131~	1441~	106~120	1.326~1.404	Internal surface suffered from slightly corrosion and knot collar thread suffered from corrosion	Slight	Corresponded



5 结论

(1) N80钢在60~80 ℃出现严重的CO_2台地状腐蚀形态，100 ℃左右时则趋于全面腐蚀形态，直至150 ℃时再次出现以点蚀为主的局部腐蚀，随着CO_2分压的提高，局部腐蚀越发严重。

(2) N80钢在60~80 ℃局部腐蚀敏感性极高，随温度的升高，局部腐蚀敏感的CO_2分压区间减小。总结出引起N80钢局部腐蚀的敏感温度-CO_2分压组合区间，建立了CO_2局部腐蚀敏感区间的预测模型。

(3) 模拟实验所得出的腐蚀形貌与实际工况下腐蚀形貌基本一致，且局部腐蚀敏感区间预测结果与现场实际情况相符，对CO_2腐蚀工况下的选材和防腐工艺设计具有实际的指导意义。

参考文献

[1] Zhang G A, Cheng Y F. Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X65 steel in a CO_2-saturated oilfield formation water [J]. Corros. Sci., 2010, 52(8): 2716

[2] Nesic S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines-A review [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 4308

[3] 唐林华. 川西须家河组气藏气井CO_2腐蚀机理分析 [J]. 天然气工业, 2011, 31(4): 66

[4] 郑家燊. 二氧化碳腐蚀研究状况 [J]. 断块油气田, 1996, 3(1): 62

[5] Nesic S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines-A review [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 4308

[6] 冯蓓, 杨敏, 李秉风等. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素 [J]. 辽宁化工, 2010, 39(9): 976

[7] Videm K, Koren A M. Corrosion, passivity, and pitting of carbon steel in aqeous solutions of HCO_3^-, CO_2, and Cl^- [J]. Corrosion, 1993, 49(9): 746

[8] 林冠发, 白真权, 赵新伟等. CO_2腐蚀产物膜形态结构与温度和压力的关系 [J]. 石油机械, 2005, 33(2): 1

[9] 朱世东, 林冠发, 白真权等. 油田套管P110钢腐蚀的影响因素 [J]. 材料保护, 2009, 42(1): 48

[10] 李大朋, 马文海, 张雷等. 温度对油管钢CO_2腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(S2): 81

[11] 马文海, 裴晓含, 王金钟等. N80钢在模拟深层气井水溶液中的CO_2腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(1): 8

[12] 刘晓玮, 蔡庆伍, 武会宾等. CO_2分压对X80管线钢腐蚀性能的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(6): 502

[13] 高纯良, 李大朋, 张雷等. 天然气井CO_2分压对油管腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(S2): 77

[14] Schmitt G, Bosch C, Mueller M. Modelling the probability of flow induced localized corrosion from critical hydrodynamic data and fracture mechanics data of scales from CO_2 corrosion of steel [A]. Advanced in Corrosion Control and Materials in Oil and Gas Production [C]. London: European Federation of Corrosion Publications, 1999

[15] 綦立俊, 张军, 赵文轸等. 气液双相流条件下HCO_3^-对J55钢腐蚀行为的影响 [J]. 天然气工业, 2009, 29(7): 102

